

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001176757 A**

(43) Date of publication of application: **29.06.01**

(51) Int. Cl.

H01G 9/016
H01G 9/038

(21) Application number: **11354512**

(22) Date of filing: **14.12.99**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **YOSHIDA NAOKI**
HIRATSUKA KAZUYA
NISHIYAMA NORIO
KAWASATO TAKESHI

(54) **ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double-layer capacitor, which has a large capacitance, a low electrical resistance, and a rated voltage of ≈ 2.6 V and the performance of which is stabilized, even if the capacitor is used over a long period.

SOLUTION: The electric double-layer capacitor, having a

rated voltage of ≈ 2.6 V has an electrode body which is constituted by bonding an electrode containing a carbonic material having a specific surface area of ≈ 500 m²/g and a binder to a current-collecting body, composed of 99.99% pure aluminum foil and an electrolytic solution containing an ester carbonate.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176757

(P2001-176757A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード (参考)

H 0 1 G 9/016

H 0 1 G 9/00

3 0 1 F

9/038

3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-354512

(22) 出願日 平成11年12月14日 (1999. 12. 14)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 西山 周男

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】容量が大きく、電気抵抗が小さく、長期的に使用しても性能が安定している2.6V以上の定格電圧を有する電気二重層キャパシタの提供。

【解決手段】比表面積500m²/g以上の炭素質材料と結合材とを含む電極が、純度99.99%以上のアルミニウム箔からなる集電体に接合された電極体と、炭酸エステルを含む電解液とを有する、定格電圧2.6V以上の電気二重層キャパシタ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結合材と比表面積500m²/g以上の炭素質材料とを含む電極が、アルミニウム箔からなる集電体の少なくとも片面に接合された電極体を電解液に含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記アルミニウム箔の純度が99.9%以上であり、前記電解液の溶媒には炭酸エステルが含まれ、かつ定格電圧が2.6V以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 前記アルミニウム箔は、銅の含有量が150ppm以下である請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 前記アルミニウム箔が電極と接合する側の表面に粗面化層を有している請求項1又は2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】 前記炭酸エステルがプロピレンカーボネートである請求項1、2又は3に記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気二重層キャパシタ、特に高電圧領域での作動信頼性に優れた大容量電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】 電気二重層キャパシタは、電極と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としており、電気二重層キャパシタの容量密度を向上させるために、電極には高比表面積の活性炭、カーボンブラック等の炭素質材料、金属又は導電性金属酸化物の微粒子等が用いられている。電極は、効率よく充電及び放電するため、金属や黒鉛等の抵抗の低い層又は箔からなる集電体と接合されている。集電体としては、通常電気化学的に耐食性の高いアルミニウム等のバルブ金属、SUS304、SUS316L等のステンレス鋼等が使用されている。

【0003】 従来の低抵抗大容量の電気二重層キャパシタは、上記のような活性炭粉末を主体とする薄膜状分極性電極材料を集電体に担持した一対の帯状電極を、セパレータを介して巻回して素子を構成し、この素子に電解液を含浸させて有底円筒型金属容器に収容し、封口部材で開口部を封口している。また、特開平4-154106には、電極を集電体の両面に形成した矩形の正極及び負極を、セパレータを介して複数交互に積層した素子を角型容器に収容し、前記素子に電解液を含浸させて封口蓋体により密閉した電気二重層キャパシタが提案されている。

【0004】 活性炭を用いた従来の電気二重層キャパシタでは、使用する溶媒と溶質の選択にもよるが、単位セルあたりの通常の耐電圧が非水系電解液の場合で約2.0～2.8Vである。エネルギーは電圧の2乗に比例する

ので、より多くのエネルギーを急速に取り出せるように、高電圧印加に対する耐久性の向上と容量密度の増大によりエネルギー密度を高め、かつ内部抵抗を低くして出力密度を高めることが望まれている。また、エネルギーの損失を抑制するため、充電後の電圧保持性を向上させることが望まれている。

【0005】 メモリー・バックアップ用途のような微小電流領域で使用するコイン型等の小型の電気二重層キャパシタについては、定格電圧が2.6V以上の製品が既に市販されているが、大電流領域で使用するパワー用途の電気二重層キャパシタで定格電圧が2.6V以上のものは未だ報告されていない。

【0006】 特開平7-22295には、非水系電解液を用いたコイン型電気二重層キャパシタの製造方法において、容器を封口する前に予備的に2Vの電圧を印加することにより、充電時に2Vの電圧を印加してもセルの厚さの経時的な増加及び内部抵抗の経時的な上昇を抑止できることが記載されている。しかし、この電気二重層キャパシタは内部抵抗が高く容量が小さく、さらに電圧保持性も不十分であり、パワー用途には適応できない。

【0007】 また、特開平5-343263には、硫酸電解液を分極性電極に含浸させ、1Vの電圧を予備的に印加した後、不活性ガスを封入してから封口すると、リーク電流と内部抵抗を低下でき、かつ容量を増大できることが記載されている。しかし、この電気二重層キャパシタは水系電解液を用いているため単位素子の使用可能な電圧がたかだか1Vであり、エネルギー密度が低く電圧保持性も不十分であるので、パワー用途への適用は難しい。

【0008】 これらの問題点に対し、特開平10-41199には、定格電圧より少し高い電圧を予備的に印加することにより、電圧保持性に優れ、容量の経時的低下の少ない大容量電気二重層キャパシタを得る方法が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 電気二重層キャパシタの耐電圧を高め作動電圧を高めることは、エネルギー密度を向上させるために有効な手段である。高電圧で使用可能で、作動電圧を高めても電気抵抗が上昇しにくい電気二重層キャパシタを得ることは、特に過酷な条件で使用される用途、例えば電気自動車、エンジン電気二重層キャパシタハイブリッド自動車用途では、エネルギー密度及び出力密度を高め、充放電サイクル耐久性を高めるために重要な課題である。

【0010】 上記のように、エネルギー密度を増大させるために電気二重層キャパシタの定格電圧を高めることが望まれているが、高電圧を印加すると活性炭の表面官能基の反応、電解液の分解、又はキャパシタセル内にわずかに含まれる不純物の分解等によりガスが発生し、長期的に使用するとセルの内圧が上昇するとともに容量が低

下する、抵抗が増大する等の問題が生じる。

【0011】特開平10-41199に記載された方法によれば、製造工程において定格電圧より高い電圧を印加し、あらかじめガスを発生させて除去しているため、電気二重層キャパシタの長期的信頼性は高まっている。しかし、エネルギーを高めるためさらに印加電圧を高めると、この方法でも電気二重層キャパシタの容量低下、抵抗増大が起こる。

【0012】そこで本発明は、定格電圧が高く、容量が大きく、電気抵抗が小さく、長期的に使用しても性能が安定している電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、結合材と比表面積 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質材料とを含む電極がアルミニウム箔からなる集電体の少なくとも片面に接合された電極体を電解液に含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記アルミニウム箔の純度が99.99%以上であり、前記電解液の溶媒には炭酸エステルが含まれ、かつ定格電圧が2.6V以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

【0014】本明細書において、炭素質材料とバインダとを含んでなる電極を、集電体と接合して一体化させたものを電極体といい、該電極体を正極側で使用する場合は正極体、負極側で使用する場合は負極体という。また、定格電圧とは使用時に電気二重層キャパシタ単セルに印加しうる最大の電圧を意味する。

【0015】本発明においては、アルミニウム箔の純度は99.999%以上でも使用できるが、精錬を考慮すると、本発明では純度99.99%以上であれば十分にキャパシタを高性能に維持できる。ここで、純度の割合は質量比で示している。通常、アルミニウム電解キャパシタ用のアルミニウム箔には鉄、ケイ素、銅、マンガ、マグネシウム、亜鉛等の成分が混入又は添加されるので、本発明のような定格電圧の高い電気二重層キャパシタの集電体として使用するとキャパシタの耐久性に問題が生じる。

【0016】本発明の電気二重層キャパシタは、定格電圧が2.6V以上、好ましくは2.7V以上である。キャパシタのエネルギーは電圧の二乗に比例するので、定格電圧が高いほど電気二重層キャパシタのエネルギーが高まり好ましい。しかし、実際は電解液の分解電圧等の関係から、定格電圧は3.5V以下とされる。

【0017】高純度アルミニウム箔を使用すると、耐久性に優れた耐電圧の高い大容量電気二重層キャパシタが得られる理由は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。電気二重層キャパシタに高電圧を印加すると、活性炭等の炭素質材料の表面官能基の反応、電解液の分解又はキャパシタセル内にわずかに含まれる不純物の分解によりガスが発生する。そのため、長期的に使用

するとセルの内圧が上昇するとともに容量が小さくなり、抵抗が増大する。このうち、電解液や不純物の分解反応は、電極構成材料である炭素質材料表面で進行すると同時に、集電体であるアルミニウム箔表面でも起きている。

【0018】アルミニウム箔の活性サイトは、含有される不純物金属元素又は不純物金属元素とアルミニウムとからなる部分と考えられ、アルミニウム純度が高い材料ほど電解液や不純物の分解反応に対して不活性であると考えられる。したがって、高純度アルミニウムを集電体に使用することによりガス発生が抑制されるため、より耐電圧の高い電気二重層キャパシタが得られるものと考えられる。さらに、アルミニウムの純度が低いと、キャパシタ使用時に電解質によるアルミニウムの腐食が著しくなるため、キャパシタの特性が低下する。

【0019】本発明におけるアルミニウム箔は、不純物のうちでも特に銅の含有量が少ないほど好ましい。銅の含有量（質量）としてはアルミニウム箔全質量の150ppm以下であることが好ましく、80ppm以下であるとさらに好ましい。特に正極集電体にアルミニウム箔を用いる場合、銅が150ppmを超えると、電圧印加時に集電体から銅が溶出し、電気二重層キャパシタの電圧保持性の低下や漏れ電流の増大を招くおそれがある。

【0020】本発明におけるアルミニウム箔は、電極と接合する側の表面に粗面化層を有していることが好ましい。この粗面化層の厚さは片面において平均 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 、特に $0.5\sim 5\mu\text{m}$ が好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 未満では、電極と集電体との接合力が弱い場合がある。特に、あらかじめ電極をシート状に成形してから集電体と接合する場合、電極シートと集電体とが集電体のほぼ表面のみで接合されるため接合力が不十分となりやすい。また、 $5\mu\text{m}$ 超とすると接合力のさらなる向上はみられず、粗面化層の厚さが厚くなるほどアルミニウム箔の強度が低下する。

【0021】本発明において、集電体の片面のみに電極を形成する場合、粗面化層は、電極との接合部となるアルミニウム箔の片側の表面のみに形成してもよいが、アルミニウム箔に連続的に高速かつ安価に粗面化層を形成するために箔の両面に設けてもよい。

【0022】本発明では、集電体であるアルミニウム箔の粗面化されていない部分の厚さは $8\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $8\mu\text{m}$ 未満であると、電極と集電体とを接合するとき、電極体を積層したり巻回してキャパシタ素子を組み立てるとき、又は電極体にリードを溶接するとき等に、外部応力により電極体が破損しやすい。 $50\mu\text{m}$ を超えると電気二重層キャパシタの単位体積あたりに集電体が占める割合が多くなり、電気二重層キャパシタの単位体積あたりの容量（以下、容量密度という）が小さくなり、電気二重層キャパシタの軽量化、小型化の要求に対応しにくい。特に $12\sim 50\mu\text{m}$ 、さらには

10

20

30

40

50

15~40 μm が好ましい。

【0023】本発明においてアルミニウム箔の表面に粗面化層を形成する方法としては、電解エッチング（交流エッチング及び直流エッチング）、化学エッチングなどの化学的方法、サンドブラスト、研磨などの機械的方法など種々の方法が適用できる。

【0024】アルミニウム箔のエッチング方法としては、交流エッチング、直流エッチング、化学エッチングの3つの方法がある。そして、エッチング液組成、温度、時間、周波数、電流密度、多段エッチング手法等を適宜選択することにより、粗面化層の厚さ、アルミニウム箔のエッチングビットの密度、粗面化層の静電容量が異なる種々の粗面化構造の箔を工業的に連続生産できる。

【0025】交流エッチングの場合、例えばR. S. AlwittらによるJ. Electrochem. Soc., 128, 300~305 (1981)、又は福岡らによる住友軽金属技報205~212 (1993)の詳細な記載に基づいて行くと、海綿状の面構造が形成できる。交流エッチングでは、周波数を高くしたりエッチング温度を高くすると、アルミニウム箔の表面のエッチング孔の孔径を小さくできる。

【0026】交流エッチングにより形成される海綿状の多孔構造からなる粗面化層、及び表面を(100)面が配向して大部分を占めているアルミニウム箔に対して直流エッチングを行い、箔の厚さ方向に垂直に孔が形成されたいわゆるトンネルエッチング構造の層等が知られているが、本発明におけるアルミニウム箔の表面粗面化層の代表的な構造としては海綿状の多孔構造からなる粗面化層が好ましい。

【0027】化学エッチングでは、塩酸、硫酸、リン酸、フッ酸等の無機酸、酢酸などの有機酸、又はこれらの混合液にアルミニウム箔を浸漬し、表面を反応させる。エッチング量は主に反応温度と反応時間によりコントロールできる。電解エッチング法に比較して反応速度は遅いものの、外部からエネルギーを供給する必要がない、処理後の洗浄が容易であるなどの利点がある。

【0028】機械的方法は化学的方法に比較して大きな凹凸を形成できる特徴がある。サンドブラストは金属細粒、砂、ガラスビーズ、アルミナ粒子などの砥粒材を、気流又は液流とともにアルミニウム箔に噴射して処理するもので、粗面化と脱脂が同時にできる、化学的方法に比較して安価にできるなどの特徴がある。

【0029】また、通常アルミニウム電解コンデンサ用陰極箔には容量安定化のための加熱処理等が施されているが、電気二重層キャパシタ集電体用のアルミニウム箔では、箔表面の接触抵抗の増大を招くので表面処理後の後処理は行わない方が好ましい。

【0030】一般に、アルミニウム箔は硬質箔と軟質箔に大別される。硬質箔はアルミニウム原箔を冷間圧延し

た後に熱処理を行わないものであり、弾力性がある。これに対し、軟質箔は、アルミニウム箔を原箔製造段階又はエッチング後に300~400℃で焼鈍して一次再結晶を完結したものであり、適度に軟らかく展延性に優れる。本発明においては、一對の電極体を間にセパレータを介して巻回することにより電気二重層キャパシタ素子を製造する場合は、取り扱いやすく引張り応力により塑性変形しにくい点から硬質箔が好ましい。また、集電体の一部をリード部とし、複数の正極体及び負極体を間にセパレータを介して積層することにより電気二重層キャパシタ素子を製造する場合は、多数枚のリード部をまとめて溶接するとき箔が変形するので、そのときにリード部が破断しにくい点から軟質箔が好ましい。

【0031】本発明において使用される電解液は、溶媒に炭酸エステルを含むこと以外は特に限定されず、公知の有機溶媒にイオン解離性の塩類を含む有機電解液を使用できる。なかでも $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ （ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はアルキル基で、それぞれ同じでも異なってもよい）等で表される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のアニオンとからなる塩を溶質とする有機電解液を使用するのが好ましい。

【0032】炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が好ましく、特にプロピレンカーボネートが好ましい。また、これらカーボネートとγ-ブチロラクトン等のラクトン類、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、スルホラン、アセトニトリル等との混合溶媒が好ましく使用できる。

【0033】本発明における電気二重層キャパシタの正極及び負極は、比表面積500 m^2/g 以上の炭素質材料を含む電極である。前記炭素質材料としては、具体的には、活性炭、ポリアセン、カーボンブラック等が挙げられる。特に活性炭と電子伝導性を付与するカーボンブラック等の導電材とバインダとで構成される電極が、金属集電体と接合された電極体が好ましい。この電極体は、例えば、炭素質材料、カーボンブラック及びバインダに若干の溶媒を添加し混合してスラリーとし、該スラリーを金属集電体に塗布又は金属集電体を該スラリーに浸漬し、乾燥し、必要に応じてプレスして、電極層と集電体を一体化して形成できる。

【0034】上記炭素質材料は、特に平均粒径が30 μm 以下かつ比表面積が1200~3000 m^2/g であると、電気二重層キャパシタの容量を大きく、かつ内部抵抗を低くできるので好ましい。

【0035】また、炭素質材料として活性炭を使用する場合、好ましい活性炭としては、やしがら系活性炭、フェノール樹脂系活性炭、石油コークス系活性炭等があり、大きな容量が得られる点でフェノール樹脂系活性

10

20

30

40

50

炭、石油コークス系活性炭が好ましい。活性炭の賦活処理法としては、水蒸気賦活処理法、熔融KOH賦活処理法等がある。より大きな容量を得られる点で熔融KOH賦活処理法が好ましい。

【0036】電極に含まれるバインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィンに基づく重合単位と他の単量体に基づく重合単位とからなる共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、及びポリイミド等が好ましく、必要に応じて架橋剤等をさらに加えてもよい。また、スラリの溶媒としてはバインダを溶解できるものが好ましく、N-メチル-2-ピロリドン、水、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール等が挙げられる。

【0037】また、炭素質材料と導電材粉末と、バインダとしてPTFE等のフッ素樹脂粉末とを、溶媒を添加して混練し、圧延してシート状となし、導電性接着剤を介して金属集電体に電気的に接合して電極体を形成する方法も好ましい。この方法で得られる電極体を使用すると、容量密度の高い電気二重層キャパシタが得られ、好ましい。

【0038】本発明の電気二重層キャパシタは、通常正極体と負極体の間にセパレータを介在させるが、該セパレータとしてはセルロース紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、ガラス繊維マット、多孔質ポリプロピレンシート、多孔質PTFEシート等が使用できる。なかでも耐熱性が高く、含水率の低いガラス繊維マット、又は低価格かつ薄膜で高強度のセルロース紙が好ましい。

【0039】また、本発明において正極体と負極体をセパレータを介して対向させてなる素子は、金属容器に収容することが好ましい。該金属容器としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼又は鉄からなる容器が好ましい。

【0040】本発明の電気二重層キャパシタは、例えば1対の帯状の電極体を正極体及び負極体とし、間に帯状のセパレータを介在させて巻回して素子とし、該素子を有底円筒型ケースに収容し、有機電解液を該素子に含浸させ、正極端子と負極端子を有する蓋体により封口することにより得られる。このとき、ケース材質はアルミニウムであることが好ましく、蓋体として樹脂を使用する場合は蓋体の周縁部にはゴムリングが配置され、カール封口されることが好ましい。また蓋体にもアルミニウムを使用し、蓋体とケースとを溶接してもよい。

【0041】また、例えば矩形的複数枚の電極体を同数枚ずつ正極体及び負極体とし、間にセパレータを介在させて交互に積層して素子とし、複数枚の正極体及び複数枚の負極体からはリードをとりだして有底角型アルミニ

ウムケースに収容する。そして、有機電解液を前記素子に含浸させた後、正極端子と負極端子を有する蓋体を取り付け、複数の正極リード及び複数の負極リードをそれぞれまとめて正極端子及び負極端子に接続し、ケースをレーザー溶接等により封口することにより角型電気二重層キャパシタを構成してもよい。角型構造を有する電気二重層キャパシタは、円筒型構造より容量密度を高めやすい。

【0042】本発明の電気二重層キャパシタは、正極体、負極体ともに上述した炭素質材料と結合材とを含む電極とアルミニウム箔からなる集電体とを一体化した電極体からなってもよいが、該電極体を正極側のみに使用してもよい。このとき、負極としてはリチウム金属、リチウム合金、又はリチウムイオンを吸蔵、放出しうる物質（例えば、黒鉛、無定型炭素、ポリピロール等）を用いた電気二重層キャパシタであってもよい。この場合、電解液の溶質としてはリチウムイオンをカチオンとする塩を使用することが好ましい。

【0043】

【実施例】以下に、実施例（例1～7）及び比較例（例8～13）により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0044】[例1] 厚さ40 μ mの純度99.99%で銅の含有量60ppmのアルミニウム箔を、脱脂、洗浄、乾燥してそのまま集電体として用いた。溶質を全質量の1%含むポリアクリル酸水溶液100gに、比表面積1800m²/g、平均粒径8 μ mの高純度活性炭粉末16gとケッチェンブラック2gとを遊星ミルで攪拌しながら少量ずつ加えて分散させた。この分散液に、固形分濃度が全質量の60%のPTFE分散液をPTFE固形分2g分を滴下し、ホモミキサーで攪拌、混合し、固形分濃度が全質量の17%のスラリを調製した。このスラリを上記アルミニウム箔の片面に塗工して電極層を形成し、150℃で30分乾燥後プレス圧延して厚さ110 μ mの電極体を作製した。

【0045】上記の電極体から有効電極面積4cm \times 6cmの2枚の電極体を得てこれを正極体及び負極体とし、厚さ160 μ mのガラス繊維マット製セパレータを介して電極層が対面するように正極体と負極体とを対向させ素子を形成した。その後、260℃で5時間真空乾燥して不純物を除去した。次いで、1.5mol/Lの(C₂H₅)₃(CH₃)NPF₆を溶解したプロピレンカーボネート溶液を電解液としてこの素子に真空含浸させた後、ポリプロピレン製容器に収容し電気二重層キャパシタとした。

【0046】得られた電気二重層キャパシタの初期の放電容量及び内部抵抗を測定した後、40℃の恒温槽中で1.0～2.6Vの間で0.5Aの定電流による充放電を1万サイクル繰返し、1万サイクル後の放電容量及び内部抵抗を測定し、初期との性能変化を観察すること

により、電気二重層キャパシタの長期的な作動信頼性を加速的に評価した。初期容量は8.0F、初期内部抵抗は0.29Ωであり、サイクル試験後の容量は7.7F、内部抵抗は0.31Ωであり、容量維持率は96%、内部抵抗の上昇率は8%であった。また試験後の電極体において、電極-集電体間の剥離等は認められなかった。したがって、この電気二重層キャパシタの定格電圧は2.6V以上に設定しうることが確認できた。

【0047】[例2~4] アルミニウム純度99.99%以上で銅の含有量が45ppmでありかつ厚さ30μmのアルミニウム箔を、塩酸/リン酸/硝酸/水=10/1/4/0.1/84.9(質量比)の混合水溶液をエッチング電解液として、1段目は電流密度0.4A/cm²で45℃にて35Hz、2段目は0.3A/cm²で25℃にて25Hzの交流2段エッチングを行い、両面を粗面化したアルミニウム箔を得た。得られた箔は、厚さ29μm、粗面化層は両面に形成されており、その片面あたりの厚さは1.6μmであった。

【0048】フェノール樹脂をKOH賦活処理した活性炭粉末(比表面積2000m²/g)、ケッチェンブラックEC及びPTFE粉末の質量比で80:10:10からなる混合物にエタノールを添加して混練し、シート状に成形し乾燥して厚さ0.2mmのシートを得た。このシートを上記の電解エッチングしたアルミニウム箔の両面に、黒鉛微粉末を含む導電性接着剤を介して接合した後、これをプレスし熱処理した。このシートから有効電極面積が60mm×65mmであり、上端に幅16mm、長さ30mmのリード部を有する電極シートを切り出し、真空乾燥した。

【0049】この電極シートを正極及び負極とし、厚さ150μmのガラス繊維マット製セパレータを介して、正極15枚と負極15枚を交互に積層し、積層体を作製した。積層体は、リード部以外を絶縁性フィルムで包み、粘着テープで固定した後、有底角型のアルミニウム製容器に収容した。積層体の複数の正極リード部と複数の負極リード部は、短絡しないようにそれぞれまとめて、矩形のアルミニウム板からなる上蓋に取り付けられた正極端子及び負極端子にそれぞれ接合した。

【0050】次いで上蓋は容器の開口部に密着させ、溶接した。なお上蓋には、アルミニウム製の金具からなる正極端子及び負極端子が絶縁樹脂を介して取り付けられており、電解液を注入するための注液口が開口部として存在する。

【0051】この容器に収容した積層体を、200℃で24時間真空乾燥し、水等の揮発性不純物を除去した。次いで窒素雰囲気中で、電解質として2mol/Lの(C₂H₅)₂(CH₃)NBF₄を含有するプロピレンカーボネート溶液を電解液として注液口から注入し、積層体に含浸させた。その後、注液口をポリエチレン製の栓で封口した。

【0052】上記と同様にして全部で電気二重層キャパシタを3セル作製し、得られた電気二重層キャパシタの初期の放電容量及び内部抵抗を測定した後、40℃の恒温槽中で2.5V(例2)、2.6V(例3)及び2.7V(例4)の3レベルで直流電圧を連続して印加し続け、2000時間印加後の放電容量及び内部抵抗を測定し、初期との性能変化を観察することにより、電気二重層キャパシタの長期的な作動信頼性を加速的に評価した。なお、3セルとも初期容量は750F、初期内部抵抗は5.0mΩであった。2000時間印加後の容量維持率と内部抵抗の上昇率を表1に示す。

【0053】表1の結果より、例2~4で得られた電気二重層キャパシタは、定格電圧を2.6Vで使用することができ、使用条件によっては2.7Vの定格電圧とすることもできることがわかる。

【0054】[例5~7] アルミニウム純度99.99%以上であり、銅の含有量が18ppmでありかつ厚さ40μmのアルミニウム箔を、リン酸-硫酸-フッ酸系のエッチング液に室温で浸漬して、両面が粗面化された箔を得た。得られた箔は厚さ39μm、粗面化層の片面あたりの厚さ0.5μmであった。このアルミニウム箔を正極側、負極側ともに集電体として用いた以外は例2と同様にして素子を形成し、例2と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0055】40℃の恒温槽中で2.5V(例5)、2.6V(例6)及び2.7V(例7)の3レベルで直流電圧を連続して印加し続け、2000時間印加後の放電容量及び内部抵抗を測定し、初期との性能変化を観察することにより、電気二重層キャパシタの長期的な作動信頼性を加速的に評価した。なお、3セルとも初期容量は750F、初期内部抵抗は4.5mΩであった。2000時間印加後の容量維持率と内部抵抗の上昇率を表1に示す。

【0056】表1の結果より、例5~7で得られた電気二重層キャパシタは、定格電圧を2.6Vで使用することができ、使用条件によっては2.7Vの定格電圧とすることもできることがわかる。

【0057】[例8~10] アルミニウム純度99.9%で厚さ40μmのアルミニウム箔を用いて例2と同様に電解エッチングを行い、両面を粗面化したアルミニウム箔を得た。得られた箔は、厚さ38μm、粗面化層の片面あたりの厚さ1.8μmであった。このアルミニウム箔を正極側、負極側ともに集電体として用いた以外は例2と同様にして素子を形成し、例2と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0058】40℃の恒温槽中で2.5V(例8)、2.6V(例9)及び2.7V(例10)の3レベルで直流電圧を連続して印加し続け、2000時間印加後の放電容量及び内部抵抗を測定し、初期との性能変化を観察することにより、電気二重層キャパシタの長期的な作

動信頼性を加速的に評価した。なお、3セルとも初期容量は750F、初期内部抵抗は5.0mΩであった。例8については2000時間印加後の容量維持率と内部抵抗の上昇率を表1に示した。例9と例10については、連続電圧印加による抵抗上昇が著しく1000時間経過以降は評価不能となったため、1000時間印加後の容量維持率と内部抵抗の上昇率を表1に示した。この電気二重層キャパシタは、定格電圧2.5Vであれば使用できるが、2.6V以上では全く使用できないことが確認された。

【0059】[例11~13] 電解液として1.5mol/Lの(C₂H₅)₄NBF₄を含有するスルホラン溶液を用いた以外は、例2と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0060】40℃の恒温槽中で2.5V(例11)、*

* 2.6V(例12)及び2.7V(例13)の3レベルで直流電圧を連続して印加し続け、2000時間印加後の放電容量及び内部抵抗を測定し、初期との性能変化を観察することにより、電気二重層キャパシタの長期的な作動信頼性を加速的に評価した。なお、3セルとも初期容量は650F、初期内部抵抗は12.2mΩであった。2000時間印加後の容量維持率と内部抵抗の上昇率を表1に示す。

10 【0061】例11~13の電気二重層キャパシタは電圧印加に対する安定性は優れているが、容量が小さく、また抵抗が大きくて大電流での充放電が不可能な点で例1~7の電気二重層キャパシタより劣っていた。

【0062】

【表1】

	印加電圧 (V)	2000時間印加後	
		容量維持率 (%)	内部抵抗上昇率 (%)
例2	2.5	95	10
例3	2.6	91	28
例4	2.7	88	36
例5	2.5	95	11
例6	2.6	93	27
例7	2.7	92	34
例8	2.5	90	18
例9	2.6	(81)	(150)
例10	2.7	(75)	(370)
例11	2.5	98	2
例12	2.6	95	5
例13	2.7	94	6

【0063】

【発明の効果】本発明の電気二重層キャパシタは、長期間にわたって2.6V以上の高い電圧を印加しても、大※

※ 電流密度で充放電サイクルを繰り返しても、内部抵抗の増加も少なく作動性能が安定している。

フロントページの続き

(72)発明者 河里 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内